

DIALOG(R) File 347:JAPIO  
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

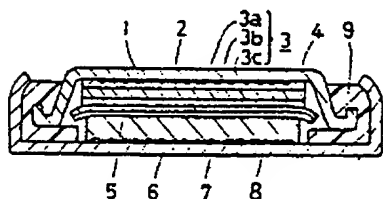
02396367    \*\*Image available\*\*  
LITHIUM SECONDARY BATTERY

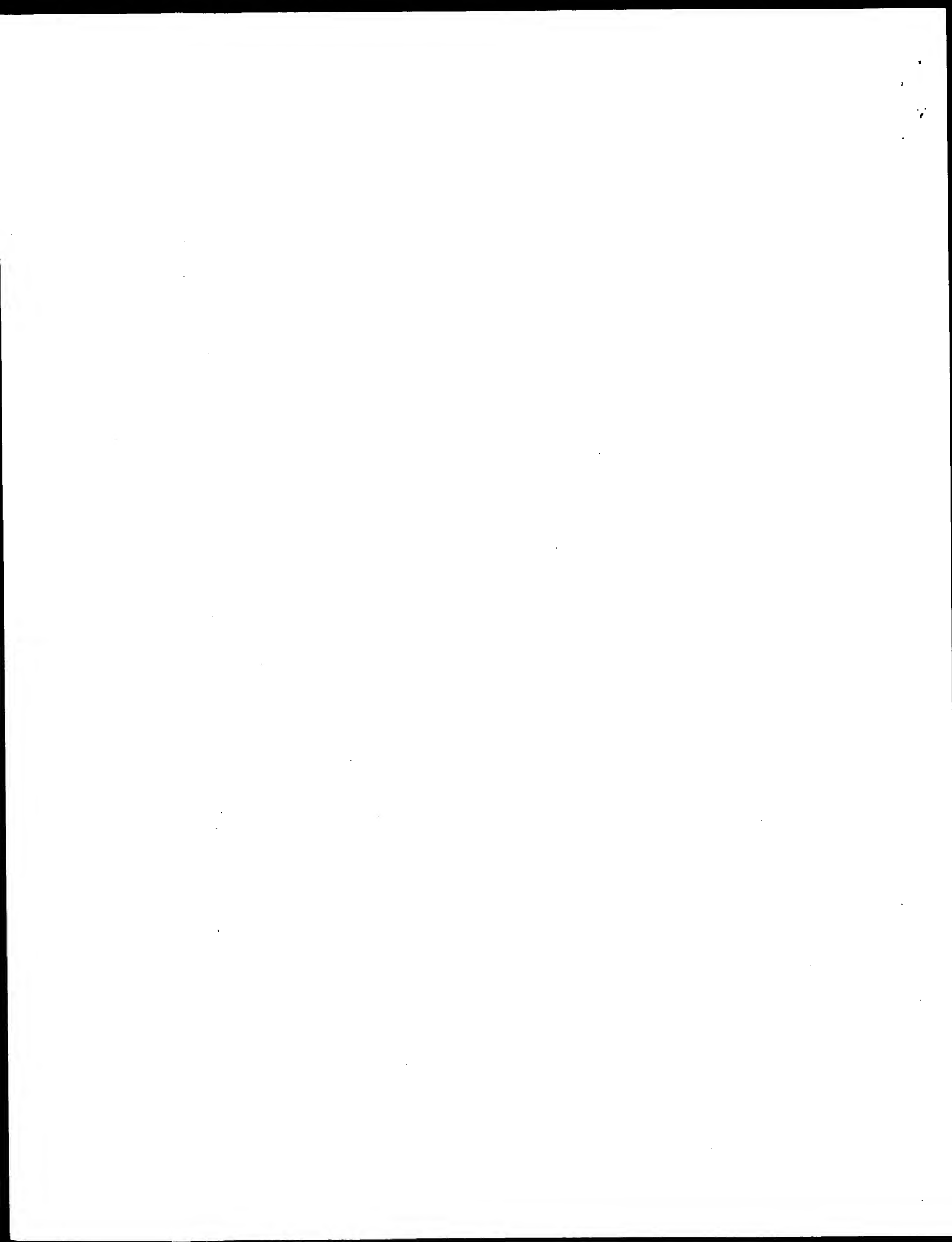
PUB. NO.:        63-013267 A]  
PUBLISHED:      January 20, 1988 (19880120)  
INVENTOR(s):    YOSHIMITSU KAZUMI  
                 KITA FUSAJI  
                 KAJITA KOZO  
                 MANABE TOSHIKATSU  
APPLICANT(s):   HITACHI MAXELL LTD [000581] (A Japanese Company or  
                 Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.:      61-158501 [JP 86158501]  
FILED:          July 04, 1986 (19860704)  
INTL CLASS:     [4] H01M-004/40; H01M-004/02  
JAPIO CLASS:    42.9 (ELECTRONICS -- Other)  
JAPIO KEYWORD: R057 (FIBERS -- Non-woven Fabrics)  
JOURNAL:        Section: E, Section No. 624, Vol. 12, No. 217, Pg. 44, June  
                 21, 1988 (19880621)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To increase charge-discharge cycle performance by using a lithium alloy obtained by electrochemically alloying lithium with amorphous metal in a negative electrode.

CONSTITUTION: Two lithium sheets and an amorphous aluminium sheet are used as negative material. A lithium sheet 3a, an amorphous aluminium sheet 3b, and a lithium sheet 3c are placed in order inside a negative can 1, and a battery is assembled in a regular way. The lithium sheets 3a, 3c and the amorphous aluminium sheet 3b are electrochemically alloyed under the existence of electrolyte to form a negative electrode 3. Thereby, a lithium secondary battery having excellent charge-discharge performance can be obtained.





DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007425226 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1988-059161/198809

Negative electrode of lithium secondary battery - using lithium ion  
conductivity organic non-aq. electrolyte NoAbstract Dwg 2/2

Patent Assignee: HITACHI MAXELL KK (HITM )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 63013267	A	19880120	JP 86158501	A	19860704	198809 B

Priority Applications (No Type Date): JP 86158501 A 19860704

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 63013267	A		4		

Title Terms: NEGATIVE; ELECTRODE; LITHIUM; SECONDARY; BATTERY; LITHIUM; ION  
; CONDUCTING; ORGANIC; NON; AQUEOUS; ELECTROLYTIC; NOABSTRACT

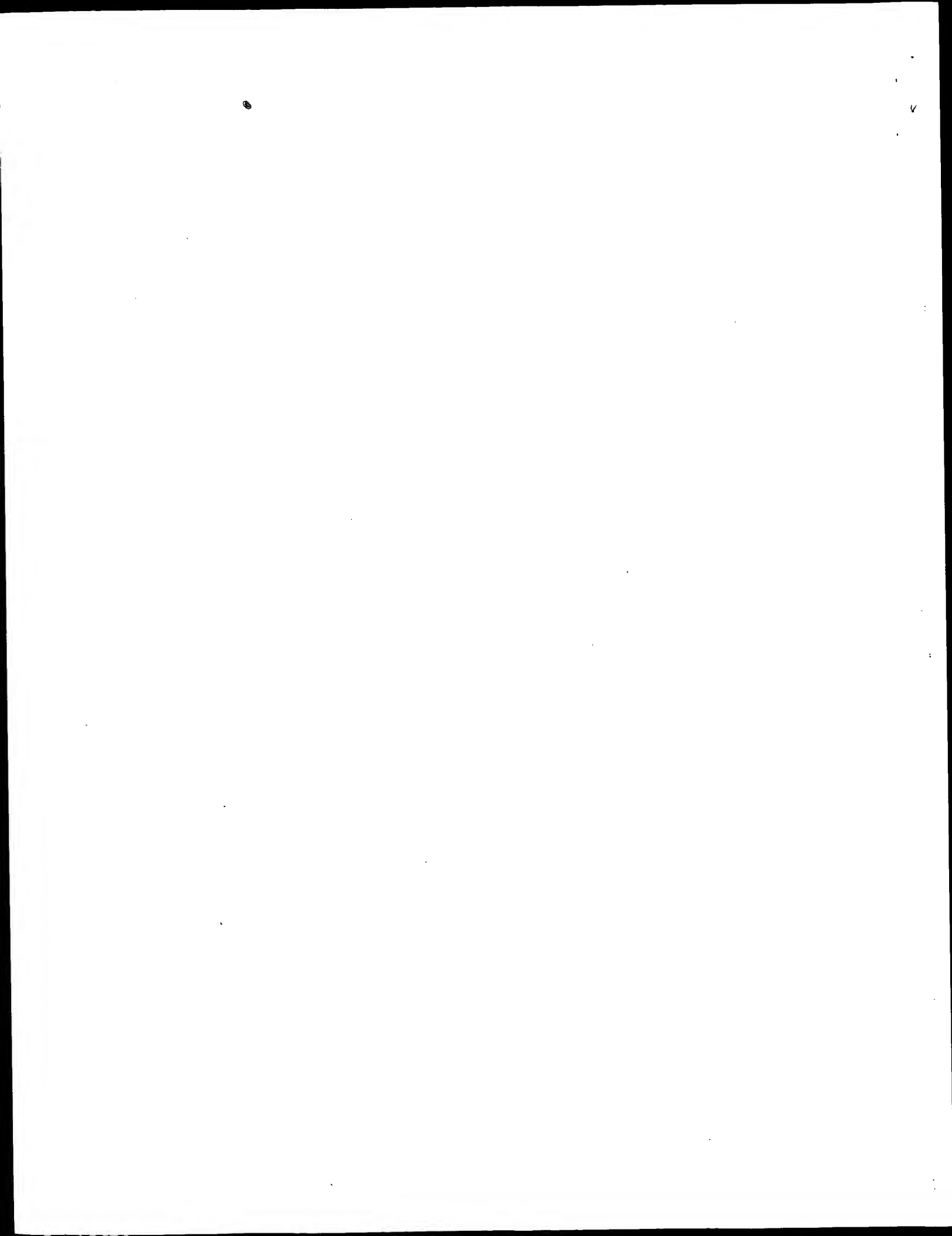
Derwent Class: L03; M26; X16

International Patent Class (Additional): H01M-004/40

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E01B5; M26-B

Manual Codes (EPI/S-X): X16-B01X; X16-E01; X16-E09



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-13267

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

H 01 M 4/40  
4/02

識別記号

庁内整理番号

2117-5H  
D-8424-5H

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 リチウム二次電池

⑯ 特 願 昭61-158501

⑰ 出 願 昭61(1986)7月4日

⑱ 発 明 者 由 光 一 三 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内  
⑲ 発 明 者 喜 多 房 次 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内  
⑲ 発 明 者 梶 田 耕 三 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内  
⑲ 発 明 者 真 辺 俊 勝 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社  
内  
⑳ 出 願 人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号  
㉑ 代 理 人 弁理士 三輪 敏雄

明 細 書

1. 発明の名称

リチウム二次電池

2. 特許請求の範囲

- (1) 正極、リチウムイオン伝導性有機非水電解液および負極を備えてなるリチウム二次電池において、負極にリチウムと非晶質金属とを電気化学的に合金化したリチウム合金を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。
- (2) 非晶質金属がアルミニウム、インジウム、ガリウム、ビスマス、ホウ素、ケイ素、鉛、錫、亜鉛、銀、金、白金またはこれらの金属を母材にした合金の非晶質体である特許請求の範囲第1項記載のリチウム二次電池。
- (3) 負極に用いるリチウム合金のリチウムの仕込み量が20~48原子%である特許請求の範囲第1項または第2項記載のリチウム二次電池。
- (4) 正極活性物質が二酸化チタンである特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載のリチウム二次電池。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明はリチウム二次電池に係わり、さらに詳しくはその負極の改良に関する。

〔従来の技術〕

従来、リチウム二次電池では、負極に金属リチウムを単独で用いていたが、充放電サイクルの繰り返しにより、負極が劣化するという問題があった。これは充電時にリチウムがデンドライト状(樹枝状)に析出し、このデンドライト状リチウムが非常に活性で電解液と反応して充放電反応に利用できなくなったり、あるいは上記デンドライト状リチウムが充放電の繰り返しにより成長して、その極元から折れ脱落して充放電反応に利用できなくなるからである。また、充放電の繰り返しによって成長したデンドライト状リチウムが正極と負極とを隔離するセパレータを貫通し、正極と接触して内部短絡を引き起こし、電池としての機能を喪失させるという問題も発生した。

そのため、リチウム-アルミニウム合金を負極

に用いることによって、負極の劣化を防止し、充放電サイクル特性を向上させることが提案されている(例えば、米国特許第4,002,492号明細書)。

上記のような負極にリチウム-アルミニウム合金を用いる提案は、充電時に、リチウムとアルミニウムとの電気化学的合金化反応を利用して、リチウムをアルミニウム中に拡散させ、析出リチウムの電解液との反応やデンドライト成長を抑制しようとするものであるが、充電時におけるリチウムとアルミニウムとの電気化学的合金化反応が十分に速いとはいえず、必ずしも満足し得るほどの充放電サイクル特性の向上は得られなかった。

そのため、本発明者らは、アルミニウムやインジウムを母材にし、これにチタン、ホウ素、鉛、ニッケル、鉄、コバルトなどを少量添加することによって、結晶の微細化を行い、粒界を多く存在させ、リチウムの粒界拡散により、充電時におけるリチウムの電気化学的合金化反応を進めて、充放電サイクル特性を向上させ得ることを見出し、それについて既に特許出願をしてきた(特願昭60

-159723~159725号、特願昭60-259335号)。

上記のように、チタン、ホウ素、鉛、ニッケル、鉄、コバルトなどを少量アルミニウムと合金化しておくことによって、充電時のリチウムとアルミニウムとの電気化学的合金化反応がアルミニウムを単独で用いる場合よりも速くなり、活性な析出リチウムの状態とどまる時間が少なくなり、また析出リチウムのデンドライト成長が抑制されて、充放電サイクル特性がアルミニウムを単独で用いる場合に比べて大幅に向上する。

しかしながら、電池を使用する立場からは、電池がより高い充放電サイクル特性を有することが望ましく、上記のような先願技術による充放電サイクル特性の向上では必ずしも満足できない面があった。

(発明が解決しようとする問題点)

この発明は前述した従来製品において生じていた析出リチウムの電解液との反応やデンドライト成長に基づく充放電サイクル特性の低下を抑制し、かつ本出願人が先に出願した先願技術によるより

もさらに充放電サイクル特性を向上させたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、結晶構造を持たない非晶質金属(Amorphous metal)とリチウムを電気化学的に合金化させて負極に用いることにより、充電時のリチウムとの電気化学的合金化反応を、結晶構造を有するアルミニウムを単独で用いる場合に比べてはもとより、アルミニウムを母材にし、これにチタン、ホウ素、鉛、ニッケル、鉄、コバルト、クロムなどを少量添加して合金化させた結晶構造を有するアルミニウム合金や、インジウムを母材にして鉛を少量添加した結晶構造を有するインジウム合金を用いる場合よりもさらに速くし、それによって、充放電サイクル特性を向上させたものである。

非晶質金属が充電時のリチウムとの電気化学的合金化速度を進める理由は次のように考えられる。

すなわち、リチウム二次電池における負極として、リチウム-アルミニウム合金を用いる場合、

単純した結晶粒子の大きな軟質アルミニウムよりも、冷間圧延した結晶粒子の小さい粒界の多い硬質アルミニウムを用いる方がリチウムの可逆性が優れており、充放電サイクル特性の良好なリチウム二次電池が得られる。これについては本出願人の出願に係わる特願昭60-50170号明細書に詳記する通りである。この理由は、充電時、リチウムがアルミニウム板の表面に電着して電気化学的に合金化する場合、まずリチウムが粒界よりアルミニウム板中に進入し、その粒界からアルミニウム結晶中に拡散していくからであると考えられる。したがって、粒界が多く、結晶粒子の小さいほどリチウムの可逆性が優れており、充放電サイクル特性が向上すると考えられる。事実、アルミニウムにホウ素、チタン、ニッケルなどを少量添加したものは粒界がより多く存在し、アルミニウム結晶はより微細化し、前述した先願に開示されるように、充放電サイクル特性が向上する。このように結晶粒子が小さいほど、リチウムの可逆性が良くなり、充放電サイクル特性が向上する。そ

して、結晶構造を持たない非晶質金属では、上記結晶粒子の小さいものほど、リチウムとの合金化がより速くなるということのさらに発展したものに相当し、結晶構造がないため結晶粒子中への拡散工程を要さないで、充電時のリチウムの電気化学的合金化反応がより速くなり、それによって充放電サイクル特性がより一層向上する。そして、非晶質金属は、リチウムとの合金化に際して、電気化学的に合金化させるので、リチウムとの合金化によってその非晶質状態を失うこともなく、また、充放電の繰り返しによっても、その非晶質状態を失うことがない。

本発明において、非晶質金属はリチウムと電気化学的に合金化できるものであることが必要であるが、このような非晶質金属としては、例えばアルミニウム (Al)、インジウム (In)、ガリウム (Ga)、ビスマス (Bi)、ホウ素 (B)、ケイ素 (Si)、鉛 (Pb)、錫 (Sn)、亜鉛 (Zn)、銀 (Ag)、金 (Au)、白金 (Pt) などの金属またはそれらの金属を母材にした合金

の非晶質状態のものがあげられる。これら非晶質金属は、一般に真空蒸着法、イオンブレーティング法、メッキ法、液体急冷法などによってつくられる。

リチウムと上記非晶質金属との合金化は、電気化学的合金化によって行われるが、この電気化学的合金化は電池内で行うこともできるし、また電池外で行うこともできる。

そして、これら非晶質金属と合金化させるリチウムの量、いわゆるリチウムの仕込み量は、電池の用途に応じて種々に変えられるが、特にリチウム合金中リチウムが20~48原子% (atomic%) の範囲になるようにするのが好ましい。

本発明の電池において、リチウムイオン伝導性有機非水電解液としては、例えば1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソランなどの単独または2種以上の混合溶液に、例えばLiCl

$IO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$  などの電解質を1種または2種以上溶解したものが用いられる。また、上記電解液中における $LiPF_6$ などの電解質を安定化させるために、例えばヘキサメチルホスホリクトリアミドなどの安定化剤を電解液中加入しておくことも好ましく採用される。

そして、正極を構成する正極活性物質としては、例えば二硫化チタン ( $TiS_2$ )、二硫化モリブデン ( $MoS_2$ )、三硫化モリブデン ( $MoS_3$ )、二硫化鉄 ( $FeS_2$ )、硫化ジルコニウム ( $ZrS_2$ )、二硫化ニオブ ( $NbS_2$ )、三硫化リンニッケル ( $NiPS_3$ )、バナジウムセレナイド ( $VS_2$ ) などの遷移金属のカルコゲン化合物が用いられる。特に二硫化チタンは結晶構造が層状で、その内部でのリチウムイオンの拡散定数が大きく、正極側における充放電反応がスムーズに進行し、リチウムの可逆性が良好なことから採用される。

(実施例)

つぎに実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

厚さ 0.1mm、直径 7.8mmのリチウム板2枚と、厚さ 0.3mm、直径 7.8mmの非晶質アルミニウム板とを負極材料に用い、後に第2図に基づいて説明するように、負極缶内に一方のリチウム板、非晶質アルミニウム板、他方のリチウム板の順に配置し、以後、常法に準じて電池組立を行い、電解液の存在下でリチウムと非晶質アルミニウムとを電気化学的に合金化して負極とし、リチウム二次電池を作製した。なお、用いられた非晶質アルミニウムは液体急冷法によって得られたものである。また、以後の実施例における非晶質金属も同様に液体急冷法によって得られたものである。

上記負極を有する電池を第1図に示す。図中、1はステンレス鋼製で表面にニッケルメッキを施した負極缶で、2は負極缶1の内面にスポット溶接したステンレス鋼網よりなる負極集電体である。3は負極で、この負極3は第2図に示すように一

方のリチウム板3a、非晶質合金板（本実施例では、非晶質アルミニウム板）3bおよび他方のリチウム板3cを上記負極板1内に配置して、電解液の存在下で合金化することにより形成したものである。

4は微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ、5はポリプロピレン不飽和からなる電解液吸収体である。6は二酸化チタンを汚物質とし、ポリテトラフルオロエチレンをバインダーとして加圧成形した正極で、厚さ0.5mm、直径7.0mmの円板状をしており、その一方の面にはステンレス網からなる正極集電体7が配設されている。8はステンレス網製で表面にニッケルメッキを施した正極板で、9はポリプロピレン製のガスケットである。そして、この電池には、4-メチル-1,3-ジオキソラン60容量%、1,2-ジメトキシエタン34.8容量%およびヘキサメチルホスホリックトリアミド5.2容量%からなる混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解した有機非水電解液が使用されている。この電池の負極中のリチウムの組成は約38原子%で、負極理論電気量は約20mAh

であり、正極の理論電気量は約8mAhである。上記電解液におけるヘキサメチルホスホリックトリアミドはLiPF<sub>6</sub>を安定化させるための安定化剤である。

#### 比較例1

実施例1における非晶質アルミニウム板に代えて、市販の硬質アルミニウム板を用いたほかは実施例1と同様の構成からなるリチウム二次電池を作製した。

#### 実施例2

実施例1における非晶質アルミニウム板に代えて、非晶質インジウム板を用いたほかは実施例1と同様の構成からなるリチウム二次電池を作製した。

#### 比較例2

実施例2における非晶質インジウム板に代えて、結晶構造を持つ市販のインジウム板を用いたほかは実施例2と同様の構成からなるリチウム二次電池を作製した。

#### 実施例3

実施例1における非晶質アルミニウム板に代えて、非晶質のビスマス-鉛-錫合金板（組成：ビスマス50重量%、鉛32重量%、錫18重量%）を用いたほかは実施例1と同様の構成からなるリチウム二次電池を作製した。

#### 比較例3

実施例3における非晶質ビスマス-鉛-錫合金板に代えて、結晶構造を持つ通常のビスマス-鉛-錫合金板（組成は上記実施例3の非晶質合金板と同じ）を用いたほかは実施例3と同様の構成からなるリチウム二次電池を作製した。

#### 実施例4

実施例1における非晶質アルミニウム板に代えて、非晶質のアルミニウム-チタン合金板（組成：アルミニウム99重量%、チタン1重量%）を用いたほかは実施例1と同様の構成からなるリチウム二次電池を作製した。

#### 比較例4

実施例4における非晶質アルミニウム-チタン合金板に代えて、結晶構造を持つ通常のアルミニ

ウム-チタン合金板（組成は上記実施例4の非晶質合金板と同じ）を用いたほかは実施例4と同様の構成からなるリチウム二次電池を作製した。

上記実施例1～4の電池と比較例1～4の電池を0.5mAhの定電流で2mAhの充放電を1.5～2.5Vの電圧範囲でサイクルさせた際の1.5V終止で見た2mAh放電可能なサイクル数を調べ、その結果を第1表に示した。



第 1 表

電 池	2 m A h 放電可能な 充放電サイクル数
実施例 1	288
実施例 2	347
実施例 3	316
実施例 4	334
比較例 1	168
比較例 2	245
比較例 3	225
比較例 4	240

第1表に示すように、実施例1～4の電池はそれぞれ対応する比較例の電池に比べて、2 m A h 放電可能な充放電サイクル数が多く、充放電サイクル特性が優れていた。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明では、非晶質金属をリチウムと電気化学的に合金化させて負極に用いることにより、充放電サイクル特性の優れたリチウム二次電池を提供することができた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係るリチウム二次電池の一例を示す断面図であり、第2図は第1図に示す電池の負極材料として用いられたリチウムと非晶質金属とが合金化する前の状態を示す断面図である。

3…負極、 3a、3c…リチウム板、

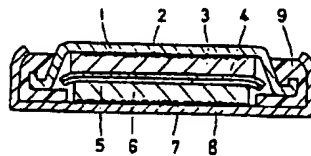
3b…非晶質金属板、 6…正極

特許出願人 日立マクセル株式会社

代理人 弁理士 三 輪 浩 雄



第 1 図



3…負極  
3a…リチウム板  
3b…非晶質金属板  
3c…リチウム板  
6…正極

第 2 図

